



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**A INTERAÇÃO ENTRE L-CISTEÍNA E PIRROTITA:  
INVESTIGANDO A ORIGEM QUÍMICA DA VIDA**

**ALEX ROGER TEIXEIRA**

Florianópolis  
Dezembro de 2017

Alex Roger Teixeira

**A INTERAÇÃO ENTRE L-CISTEÍNA E PIRROTITA:  
INVESTIGANDO A ORIGEM QUÍMICA DA VIDA**

Relatório apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, na disciplina de Estágio II (QMC 5512), como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: professor Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli

Florianópolis  
Dezembro de 2017

Alex Roger Teixeira

**A INTERAÇÃO ENTRE L-CISTEÍNA E PIRROTITA:  
INVESTIGANDO A ORIGEM QUÍMICA DA VIDA**

Prof. Dr. Luciano Vitali  
Coordenador de Estágios do Curso de Química

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Luis Otavio de Brito Benetoli  
Orientador

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize (Físico-Química)

e

Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires (Físico-Química)

Florianópolis  
Dezembro de 2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Teixeira, Alex Roger

A interação entre L-cisteína e pirrotita: investigando a  
origem química da vida / Alex Roger Teixeira ; orientador,  
Luís Otávio de Brito Benetoli, 2017.

49 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -  
Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências  
Físicas e Matemáticas, Graduação em Química, Florianópolis,  
2017.

Inclui referências.

1. Química. 2. Química Prebiótica, Cinética Química, Físico  
Química. I. Benetoli, Luís Otávio de Brito. II. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Graduação em Química. III. Título.

*“Eu visto preto, por dentro e por fora.  
Guerreiro, poeta entre o tempo e a memória”*

*Negro Drama – Racionais Mc’s*

## **AGRADECIMENTOS**

Depois de inúmeras horas dedicadas a pesquisa, busca por informações e também em procedimentos experimentais, saber expressar no papel seus resultados e inferências é uma tarefa árdua e exaustiva. Entretanto, muito gratificante.

Essas etapas se tornam menos densas quando temos pessoas ao nosso lado as quais podemos contar, seja no auxílio à realização de procedimentos ou em uma simples conversa. Isso nos traz motivação para que possamos seguir em frente na busca de nossos objetivos.

Dessa maneira, gostaria de lembrar especialmente da minha mãe Elibia e meus irmãos Edson, Elcio, Márcio, Daniel, Isaías, Jeremias, Josias e João. Os quais sempre me apoiaram e me deram suporte em minha vida acadêmica e pessoal.

Lembro também da minha outra família, os amigos. Esses se tornaram irmãos ao longo de toda minha trajetória, são eles: Danilo Andrade (Anão), Douglas Lunkes (Magrão), Edilon Frasson (Minions), Eduardo Oliveira (Milhouse), Fábio Volkmann (Binho), Fernando Eduardo (Testa), Indyanara Carboni (Lindy), Lucas Chiesa (Stuart Little), Lucas Gomes (Lucão), Natália Bueno (Nati), Patrícia Souza (Pati), Priscila Cristine (Pri), Rafael Bernardi (São Bernardi), Thuany Ferreira (Thuka), William Woitexen (Dibrão). Obrigado por todas as conversas, festas, bares, churrascos, apoio e demais momentos que vivemos e que ainda viveremos. Levarei vocês comigo pelo resto da vida.

Agradeço especialmente ao meu orientador, professor Dr. Luís Otávio de Brito Benetoli, vulgo “Lu Skywalcker”, por todas orientações, discussões e “puxões de orelha” durante e fora do período acadêmico. Lembro também da Andreza pela ajuda na realização dos experimentos, do Marco pela ajuda no Zeta, do Nico pelos espectros IV e os demais integrantes do Laboratório de Plasma e Interfaces, pelos momentos de aprendizado e descontração vividos.

Para finalizar, lembro dos demais professores, coordenadores, servidores e todos os que contribuíram de alguma maneira para minha formação profissional e pessoal. Sendo assim, deixo os meus mais sinceros agradecimentos a todos vocês e digo com toda certeza que somos ensino, pesquisa e extensão. Nós somos Universidade Federal de Santa Catarina. Muito obrigado!

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>1.1 Justificativa .....</b>	<b>14</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 O surgimento da química prebiótica .....</b>	<b>15</b>
<b>2.2 A teoria prebiótica de Oparin-Haldane .....</b>	<b>16</b>
<b>2.3 A química prebiótica de superfície .....</b>	<b>17</b>
<b>2.3.1 Interação em solução .....</b>	<b>18</b>
<b>2.3.2 Superfícies minerais eletricamente carregadas .....</b>	<b>18</b>
<b>2.3.3 O papel catalítico dos minerais .....</b>	<b>19</b>
<b>2.4 O mecanismo quimiotrófico de superfície .....</b>	<b>20</b>
<b>2.5 Aminoácidos: as moléculas essenciais .....</b>	<b>21</b>
<b>2.5.1 L-Cisteína: um aminoácido chave .....</b>	<b>22</b>
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>23</b>
<b>3.1 Objetivo geral .....</b>	<b>23</b>
<b>3.2 Objetivos específicos .....</b>	<b>23</b>
<b>4. METODOLOGIA .....</b>	<b>24</b>
<b>4.1 Reagentes .....</b>	<b>24</b>
<b>4.2 Soluções .....</b>	<b>24</b>
<b>4.2.1 Preparo da solução aquosa artificial: água do mar primitivo .....</b>	<b>24</b>
<b>4.2.2 Solução de ácido acético 1,5 mol.L<sup>-1</sup> .....</b>	<b>24</b>
<b>4.2.3 Solução de Cys 500 mg.mL<sup>-1</sup> – Curva de calibração .....</b>	<b>24</b>
<b>4.2.4 Solução estoque de Cys 2,0 g.L<sup>-1</sup> – avaliações cinéticas .....</b>	<b>24</b>
<b>4.2.5 Solução de p-benzoquinona (PBQ) em dimetilsulfóxido (DMSO) .....</b>	<b>24</b>
<b>4.3 Curva de calibração Cys .....</b>	<b>25</b>
<b>4.4 Avaliação cinética da reação .....</b>	<b>25</b>
<b>4.5 Determinação do potencial Zeta da pirrotita .....</b>	<b>26</b>
<b>4.6 Análise espectroscópica: infravermelho por transformada de Fourier FT-IR .....</b>	<b>26</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>27</b>
<b>5.1 Experimentos em fase líquida .....</b>	<b>27</b>
<b>5.1.1 Análise espectroscópica na região do UV-vis .....</b>	<b>27</b>
<b>5.1.2 Análise do comportamento cinético da reação .....</b>	<b>28</b>

<b>5.2 Obtenção dos parâmetros cinéticos .....</b>	<b>29</b>
<b>5.2.1 Obtenção de <math>V_0</math> .....</b>	<b>29</b>
<b>5.2.2 Obtenção da constante de pseudo-primeira ordem (<math>k_{obs}</math>) .....</b>	<b>31</b>
<b>5.2.3 Estimativa da energia de ativação .....</b>	<b>33</b>
<b>5.3 Caracterização da fase sólida .....</b>	<b>34</b>
<b>5.3.1 Análise do potencial Zeta da pirrotita .....</b>	<b>34</b>
<b>5.3.2 Análise dos espectros FT-IR .....</b>	<b>36</b>
<b>5.4 Considerações sobre a formação de biomoléculas .....</b>	<b>40</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>44</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>45</b>
<b>8. APÊNDICES .....</b>	<b>49</b>
<b>8.1 Apêndice 1 .....</b>	<b>49</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação dos experimentos de Redi e Pasteur .....	15
Figura 2. Representação simplificada do esquema de Oparin e Haldane para origem da vida .....	16
Figura 3. Sistema utilizado por Miller para a síntese de aminoácidos .....	17
Figura 4. Representação da dupla camada elétrica .....	18
Figura 5. Energia versus caminho de reação .....	19
Figura 6. Fenômeno de sorção .....	20
Figura 7. Cisteína em seus respectivos pK's .....	22
Figura 8. (A) varredura PBQ/Cys e (B) curva de calibração PBQ/Cys em 510 nm ...	27
Figura 9. Variação da concentração de Cys em função do tempo em diferentes temperaturas: (A) 5 °C; (B) 15 °C; (C) 25 °C; e (D) 35 °C .....	28
Figura 10. Obtenção da ordem de reação em relação a $[Cys] = 1,5 \text{ g.L}^{-1}$ em 15 °C .	29
Figura 11. Dependência da velocidade inicial em relação a temperatura .....	31
Figura 12. Ajuste linear de acordo com o modelo cinético de ordem um para a reação em 15 °C .....	32
Figura 13. Dependência da constante de pseudo-primeira ordem ( $k_{obs}$ ) em relação a temperatura .....	33
Figura 14. Gráfico de Arrhenius para a concentração de Cys igual a $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ .....	34
Figura 15. Determinação do potencial Zeta da pirrotita antes e depois da interação com a cisteína .....	35
Figura 16. Espectros FT-IR obtidos na região de 400 a $4000 \text{ cm}^{-1}$ para pirrotita pura (a), cisteína pura (b), cistina pura (c) pirrotita pós experimento (d), precipitado obtido pela secagem do sobrenadante em estufa (e) e precipitado obtido pela secagem do sobrenadante e recristalizado (f) .....	36
Figura 17. Espectros (A), (B) e (C); regiões de absorção características dos grupos funcionais presentes na cisteína (b), e as mesmas regiões espectrais da cistina (c) e precipitado obtido pela secagem do sobrenadante posteriormente recristalizado (f). Espectro (D): sobreposição dos espectros da cisteína (b) e cistina (c); Espectro (E): sobreposição dos espectros da cisteína (b) e precipitado obtido pela secagem do sobrenadante posteriormente recristalizado (f); Espectro (F): sobreposição dos espectros da cistina (c) precipitado obtido pela secagem do sobrenadante posteriormente recristalizado (f) .....	38

- Figura 18. Espectro FT-IR para a cistina (vermelho) e o precipitado resultante da reação com a pirrotita (preto) ..... 39
- Figura 19. Possível estrutura para o produto de reação entre a Cys e a pirrotita ..... 39

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Velocidade inicial em função da concentração nos experimentos em diferentes temperaturas .....	30
Tabela 2. Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem em função da concentração nos experimentos em diferentes temperaturas .....	32

## LISTA DE ABREVIATURAS

DNA – Ácido Desoxirribonucleico

RNA – Ácido Ribonucleico

Cys – L-Cisteína

DMSO - Dimetilsulfóxido

UV-vis – Ultravioleta - visível

FT-IR – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

$k_{obs}$  – Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem

## RESUMO

O presente trabalho fundamentou-se no estudo da interação entre o aminoácido L-cisteína e o sulfeto mineral de ferro pirrotita. Motivado pelas teorias e modelos prebióticos propostos para a origem da vida que se baseiam em sorção e catálise química entre minerais e biomoléculas, buscou-se simular um ambiente prebiótico aquoso (água do mar primitivo) onde os minerais existentes na Terra pudessem adsorver e/ou catalisar reações químicas para formação de novas biomoléculas em sua superfície. Conforme as teorias prebióticas de Oparin-Haldane e Wächtershäuser propõem, essas novas biomoléculas poderiam reagir sucessivamente entre si para a formação de novos sistemas moleculares extremamente complexos e com características de um ser vivo. O estudo foi realizado em pH alcalino (11) e em diferentes faixas de concentração e temperatura ( $0,75 - 2,0 \text{ g.L}^{-1}$ ;  $5 - 35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Os resultados obtidos mostraram que em tais condições o aminoácido é completamente consumido, sendo a ordem de reação em relação à cisteína igual a um. A velocidade inicial  $V_0$  da reação e a constante de velocidade  $k_{obs}$  aumentam com o aumento da temperatura. Para  $V_0$ , se observa um patamar a partir de temperaturas mais elevadas, o que não ocorre com  $k_{obs}$ . A energia de ativação para a reação é de aproximadamente  $+15,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e em comparação com trabalhos anteriores em condições semelhantes, admitem-se fortes indicativos de catálise básica. O potencial Zeta para a pirrotita antes e depois dos experimentos mostram uma inversão do sinal da carga superficial do mineral. As análises de espectroscopia de infravermelho sinalizam um produto de reação desconhecido, para esse, uma estrutura e um possível caminho reacional foram propostos. Em suma, a reação se comportou como um plausível processo de evolução molecular. Entretanto, a caracterização e identificação estrutural mais detalhada do produto dependem de outras técnicas que permanecerão abertas a trabalhos futuros.

Palavras-chave: cisteína, pirrotita, química prebiótica.

## 1. INTRODUÇÃO

O que é vida? A comunidade científica estabeleceu um consenso a respeito de que os primeiros seres vivos são resultado de uma longa evolução química, a qual precedeu a biológica. Uma das definições aceitas sobre vida é a de um “sistema químico autossustentável capaz de sofrer evolução darwiniana”. Entretanto, essa definição apresenta muitas limitações.<sup>1</sup>

Sabemos que todos os organismos vivos realizam muitas reações químicas para garantir sua existência. O conjunto de reações que podem ter contribuído para o surgimento da vida, a origem química da vida, é a área de estudo denominada química prebiótica.<sup>2,3</sup>

A maneira pela qual os organismos obtêm energia do ambiente para sobreviver é definida como metabolismo. Este pode ser autotrófico, onde todos os seus compostos orgânicos são sintetizados a partir de dióxido de carbono CO<sub>2</sub> (as plantas, por exemplo, são organismos autotróficos), ou heterotróficos, onde são necessárias moléculas mais complexas como proteínas, lipídeos ou carboidratos, para que sejam usadas em outras sínteses.<sup>3</sup>

Os aminoácidos estavam disponíveis no início da Terra através de uma variedade de fontes. As proteínas são formadas por aminoácidos (eles são as suas unidades monoméricas) elas formam as estruturas poliméricas do Ácido Desoxirribonucleico DNA e o Ácido Ribonucleico RNA, e também, as enzimas, essenciais para a vida. Muitos modelos para a origem da vida sustentam que os peptídeos foram primordiais para o surgimento dos primeiros seres vivos.<sup>4,2</sup>

Minerais, óxidos, sulfetos e argilas também estão presentes na Terra desde muito cedo, em vários ambientes. Esses podem ter proporcionado a melhor superfície para condensação, pré-concentração e adsorção de aminoácidos, devido a sua área superficial altamente específica.<sup>4</sup>

Mecanismos metabólicos autotróficos primitivos em superfícies minerais são descritos na literatura. Os sulfetos de ferro, por exemplo, poderiam ter participado da síntese de moléculas orgânicas mais complexas (fixando CO<sub>2</sub> da atmosfera, como precursor), catalisando processos de oxidação e redução. Esses processos catalíticos de superfície poderiam ter ocorrido com aminoácidos, dando origem a estruturas tão complexas quanto as proteínas. A compartimentalização final de sistemas macromoleculares poderia então dar origem aos denominados coacervados.<sup>3,4</sup>

## 1.1 Justificativa

A ideia de um sistema químico autotrófico complexo ter sido o primeiro ser vivo da Terra levanta muitas hipóteses. Uma das principais é que possa ter emergido da interação entre os sulfetos minerais, complexos ferro-enxofre e precursores inorgânicos provenientes da atividade da crosta ou do manto terrestre.<sup>5</sup>

Diversos estudos sobre a formação de biomoléculas catalisada por sulfetos de ferro são reportados na literatura. Saladino et. al. (2008), dentre outras investigações, analisaram a condensação da formamida catalisada por diferentes sulfetos (de ferro e cobre). Como resultado, mostrou-se a formação de biomoléculas como purinas e pirimidinas em bons rendimentos.<sup>5</sup>

Benetoli (2009), investigando o efeito da adsorção de L-Cisteína (Cys) em pirita em diferentes faixas de pH, identificou a formação de Cistina na superfície do mineral através da oxidação da Cys.<sup>6</sup>

Recentemente mostrou-se que a interconversão de hidroxiácidos e cetoácidos poderia ser catalisada pelo sistema pirrotita/pirita ( $\text{FeS}/\text{FeS}_2$ ). Dessa forma, Aldecoa et. al. (2013) investigaram o papel catalítico da pirrotita, simulando a piruvato-ferredoxina oxidoreductase (PFOR) na conversão de piruvato à lactato. Os resultados mostraram que, sob condições hidrotérmicas simuladas e ajustadas, a pirrotita catalisou o processo de formação do lactato na presença de enxofre elementar  $\text{S}^0$  e/ou ácido sulfídrico  $\text{H}_2\text{S}$  e que o sistema  $\text{FeS}/\text{FeS}_2$  fornece elétrons para essa interconversão.<sup>8</sup>

Outro trabalho envolvendo a formação de biomoléculas catalisado pelo mineral pirrotita foi reportado por Aldecoa et. al. (2013). Utilizou-se uréia como fonte de nitrogênio após verificar-se que era um bom precursor de bases nitrogenadas em sistemas glaciais e ricos em sulfetos ferrosos. Os resultados comprovam a formação de uracila e hidantoína, entretanto, o mecanismo ainda precisa ser elucidado.<sup>9</sup>

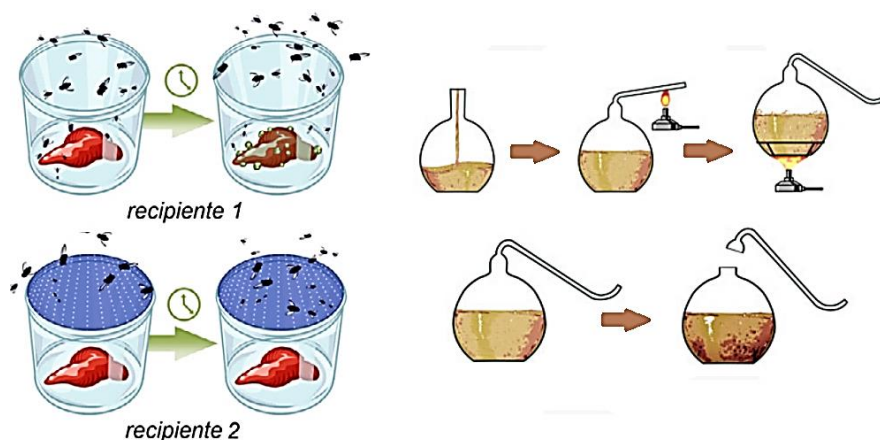
Um trabalho realizado por Mannrich et. al. (2015)<sup>7</sup>, mostrou que a pirrotita catalisa a formação de cistina a partir de cisteína em condições ácidas em diferentes faixas de concentração e temperatura. Isso motivou a elaboração e desenvolvimento desse trabalho, em condições complementares aos já realizados.<sup>6,7</sup>

Dessa maneira, os estudos da interação, em particular a sorção e os efeitos catalíticos entre os sulfetos minerais de ferro e biomoléculas, tornam-se cada vez mais relevantes no cenário científico. Sobretudo, numa tentativa de elucidar possíveis etapas da evolução molecular em ambientes prebióticos.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 O surgimento da química prebiótica

Até o século XIX, a comunidade científica aceitava a teoria proposta pelo filósofo Aristóteles (384-322 a.C.) sobre a origem da vida. Ele propusera a teoria da geração espontânea, na qual alguns seres apareciam naturalmente e eram formados por elementos básicos. Entretanto, o médico italiano Francesco Redi (1626-1697), questionando essa teoria, mostrou através de um experimento com um frasco contendo carne podre que larvas não surgiam de maneira natural, e sim, as moscas que depositavam ovos e as originavam. O que derrubou de vez a teoria proposta por Aristóteles foi o experimento do químico francês Louis Pasteur (1822-1895). Ele mostrou que quando aquecia em altas temperaturas uma mistura aquosa contendo levedo de cerveja (sem contato com o ar), não apareciam microrganismos. Todavia, se o frasco fosse aberto e um pedaço de algodão contendo poeira fosse introduzido à mistura, os microrganismos logo começavam a aparecer (Figura 1).<sup>10,3,11</sup>



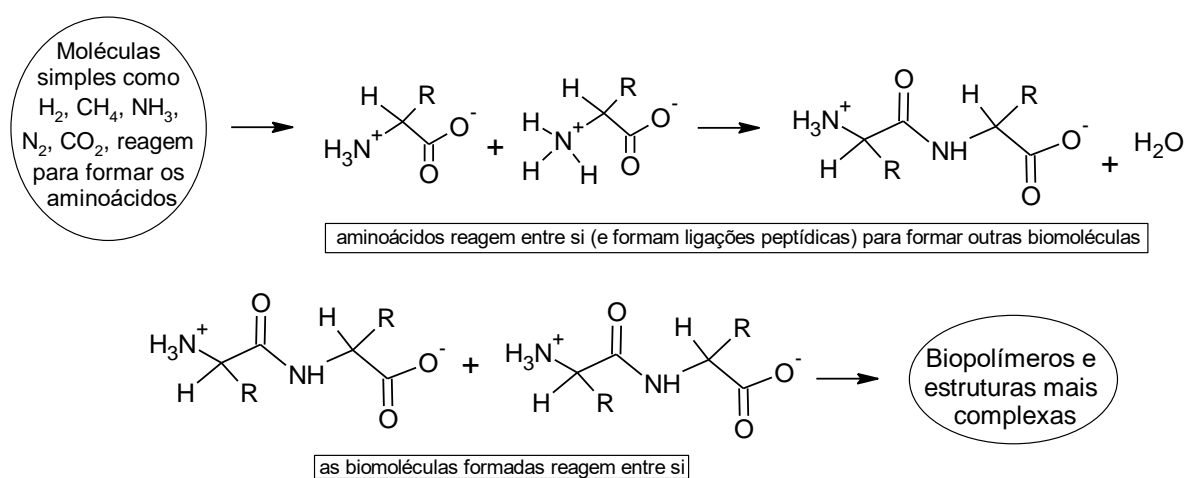
**Figura 1 (Adaptada):** representação dos experimentos de Redi (à esquerda) e Pasteur (à direita).  
**Fonte:** A origem da vida na Terra. Vida e educação em Ciências. Licenciatura em Ciências - USP.<sup>12</sup>

Desde então, muitos pesquisadores da química, física, biologia e áreas correlatas vêm tentando desvendar os mistérios da origem da vida no nosso planeta. Dados geoquímicos e geológicos são de suma importância para tentar responder essas questões, uma vez que todos os estudos realizados em laboratório tentam reproduzir ambientes (condições de reação) que existiram há milhares de anos ou ainda existem em nosso planeta.<sup>2,10</sup>



## 2.2 A teoria prebiótica de Oparin-Haldane

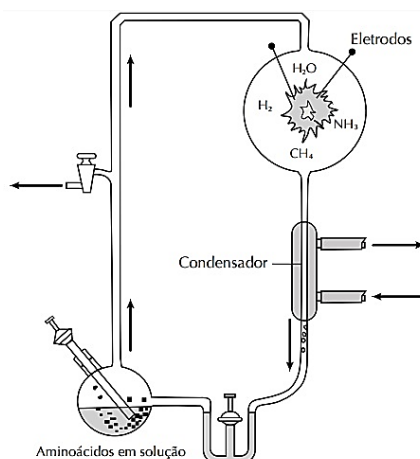
Realizando diversos estudos, o bioquímico russo Alexander Oparin, (1894-1980) em 1924 e o geneticista inglês John Burdon Sanderson Haldane (1892-1964) em 1929, propuseram um esquema para a origem da vida. Moléculas simples existentes na Terra prebiótica como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  etc., reagiriam entre si para formar outras moléculas como aminoácidos, bases nitrogenadas, açúcares, etc. As moléculas formadas reagiriam sucessivamente entre si para formar biopolímeros, através de ligações peptídicas (figura 2). Esses biopolímeros poderiam se combinar para dar origem à outras estruturas extremamente complexas.<sup>10</sup>



**Figura 2:** representação simplificada do esquema para origem da vida proposto por Oparin e Haldane. **Fonte:** o autor (2017).

Oparin e Haldane denominaram essas estruturas complexas (que se assemelhavam às células) de “estruturas coacervadas”, fundamentais para evolução molecular. Assim, ocorreriam muitas reações dentro dessas estruturas, e atingiriam um nível em que teriam as características de um ser vivo, o primeiro na Terra, cerca de 3,5 – 3,8 bilhões de anos atrás.<sup>3,10</sup>

Em 1953 Stanley Lloyd Miller (1930-2007) e Harold Clayton Urey (1893-1981), motivados pela teoria prebiótica de Oparin-Haldane, realizaram experimentos utilizando um sistema que simulava a Terra de bilhões de anos atrás (Figura 3).



**Figura 3:** sistema utilizado por Miller para a síntese de aminoácidos. **Fonte:** Galante et al. (2016)<sup>3</sup>

Nesse sistema, a água aquecida a 80 °C simulava o mar primitivo, descargas elétricas produzidas por eletrodos simulavam os raios e misturas de gases como o metano, amônia, água e hidrogênio simulavam a suposta atmosfera primitiva. Com esse experimento, conseguiram comprovar a síntese de aminoácidos como Oparin e Haldane propuseram.<sup>3</sup>

Muitos estudiosos afirmam que esse foi o “início” da química prebiótica, mesmo o experimento sendo bastante criticado. Outros cientistas afirmavam que a atmosfera primitiva não era tão redutora, mas sim levemente oxidante pela presença de CO e CO<sub>2</sub>. Assim, a quantidade de aminoácidos formados seria baixa e quando atingissem o mar primitivo, seriam diluídos e não haveria possibilidade de formação de estruturas mais complexas, tais quais, peptídeos e proteínas. Entretanto, outros experimentos posteriores que simulavam tal ambiente primitivo, conseguiram mostrar que a síntese de biomoléculas era possível. Isso porque, ao contrário de hoje, a Terra primitiva não estava protegida por uma camada de ozônio (O<sub>3</sub>) devido à baixa concentração de oxigênio molecular. Por isso, a radiação ultra-violeta pode ter contribuído para a síntese de biomoléculas essenciais para a origem da vida.<sup>2,3,1</sup>

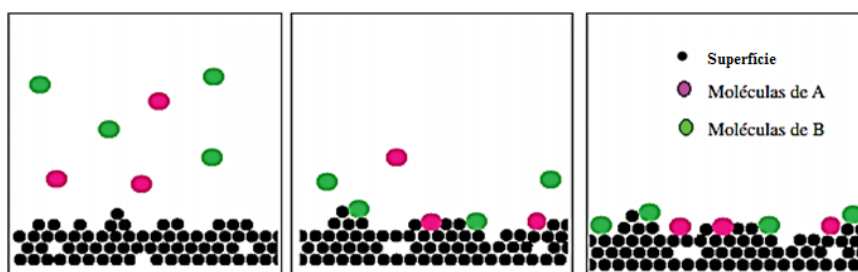
### 2.3 A química prebiótica de superfície

Outro fator que corroborou para síntese de aminoácidos em experimentos posteriores ao de Miller e Urey foi a participação dos minerais. Eles estão presentes há muito tempo na Terra, sendo assim, o papel deles pode ter sido essencial na origem da vida. A literatura mostra que eles podem ter participado de processos de sorção, pré-concentração e catálise com biomoléculas, protegendo-as da hidrólise ou

da radiação ultra-violeta, servindo como membranas para coacervados e “fornecendo” energia para metabolismo.<sup>1</sup>

### 2.3.1 Interação em solução

Fundamentado na crítica feita ao experimento de Miller, sobre a baixa formação de aminoácidos na Terra prebiótica, o cientista irlandês John Desmond Bernal propôs em 1951 que os minerais poderiam pré-concentrar essas biomoléculas formadas, adsorvendo-as em sua superfície.<sup>3</sup> Bernal baseou-se no fenômeno da sorção, que consiste na retenção de substâncias líquidas, gasosas ou dissolvidas em uma superfície sólida (Figura 4).<sup>20</sup>



**Figura 4 (adaptada):** fenômeno de sorção. **Fonte:** Mimura et. al. (2010)<sup>20</sup>.

As moléculas e/ou átomos podem ser retidas de duas maneiras na superfície sólida. Quando há uma interação do tipo van der Waals entre o material a ser adsorvido e a superfície onde ocorre a adsorção, temos adsorção física (fisissorção). Os valores de entalpia para esse processo estão na faixa de  $20 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Esses valores de entalpia para fisissorção são muito menores do que os reportados para quimissorção (adsorção química), onde os valores estão na faixa de  $200 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Isso é explicado devido ao fato que na quimissorção as moléculas e/ou átomos se unem à superfície do adsorvente por ligações covalentes, e tendem a se acomodar em sítios que propiciem a maior coordenação possível com o substrato.<sup>17</sup>

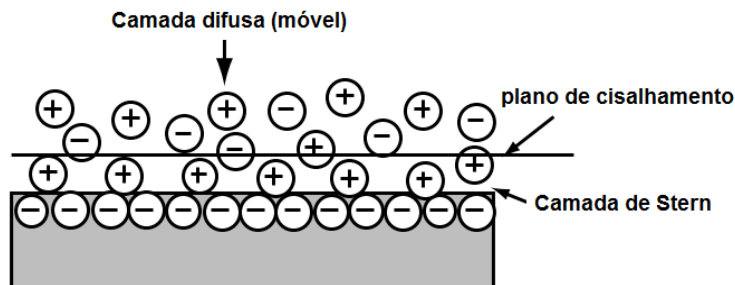
### 2.3.2 Superfícies minerais eletricamente carregadas

Outro fator que reforça o que fora proposto por Bernal e pode contribuir com o processo de sorção em solução é a carga superficial do material adsorvente. Com relação aos minerais, essa carga superficial pode ser proveniente da sua natureza, de sua composição. O pH do meio pode influenciar na magnitude e sinal da carga, por

exemplo, os sulfetos de ferro quando em solução que simula a água do mar primitivo, podem gerar gradientes iônicos e diferentes camadas de óxido na sua interface mineral-solução.<sup>13</sup>

No sulfeto de ferro pirita, por exemplo, na interface mineral-solução, existem duas camadas elétricas principais, a camada difusa (ou externa) e a camada de Stern. A camada difusa é mais espessa e entra em contato com o meio aquoso, ocasionando assim os gradientes iônicos. A camada que entra em contato com o mineral é a camada de Stern, sendo que nessa os íons estão fortemente retidos. O que se espera é que outras espécies iônicas ou moleculares possam se unir à superfície do mineral resultem no decréscimo da espessura da camada de Stern, indicando assim um mecanismo de compensação de cargas. É a união dessas espécies na superfície do mineral e a camada de Stern que determinam seu potencial Zeta (representado pela letra grega  $\zeta$ ), a carga líquida superficial do mineral.<sup>13</sup>

O  $\zeta$  pode ser definido como a diferença de potencial do plano de cisalhamento da dupla camada elétrica (difusa e Stern). É muito utilizado, por exemplo, na discussão da estabilidade de colóides (Figura 5).<sup>15</sup>



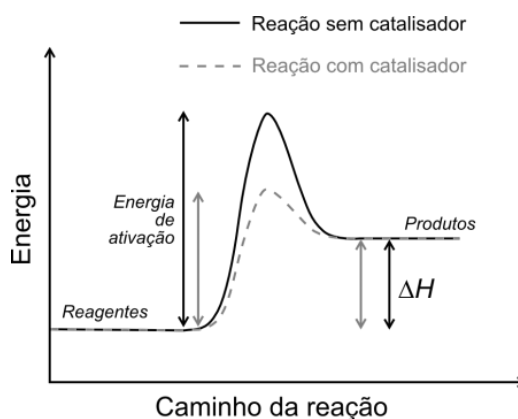
**Figura 5 (adaptada):** representação da dupla camada elétrica.  
**Fonte:** Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications.<sup>16</sup>

### 2.3.3 O papel catalítico dos minerais

O processo de sorção, que pode também ser justificado pela carga líquida superficial do mineral (potencial  $\zeta$ ), evidenciaria o papel catalítico dos minerais na formação de novas biomoléculas, no que diz respeito à catálise heterogênea.

A catálise é realizada pelo catalisador, uma substância que acelera uma reação sem sofrer modificação de natureza química (não é consumido na reação). Com um catalisador, a energia de ativação de um sistema é diminuída e a etapa determinante da reação sem catalisador (etapa lenta) é evitada.<sup>17</sup>

Os catalisadores não deslocam os equilíbrios químicos, só aumentam a velocidade com que eles se estabelecem (figura 6).<sup>18</sup>



**Figura 6:** energia versus caminho de reação. **Fonte:** Infoescola (s. d.)<sup>19</sup>

O fenômeno catalítico pode se estabelecer de duas maneiras: (a) quando o catalisador e a mistura reacional encontram-se em fases iguais, temos a catálise homogênea.<sup>17</sup> Um exemplo de catálise homogênea, em fase líquida, é a hidrólise da sacarose em meio ácido para a produção de glicose e frutose.<sup>18</sup> (b) Quando o catalisador está em uma fase diferente da fase da mistura reacional, trata-se de catálise heterogênea. Muitas reações ocorrem com catalisadores sólidos como metais, eles fornecem uma superfície para que os reagentes se liguem, e dessa forma, as colisões entre as moléculas aumentem e também, por consequência, a velocidade da reação.<sup>17</sup> A catálise heterogênea só pode ser compreendida em detalhes quando a natureza das espécies adsorvidas forem conhecidas. Até o presente momento, só é possível formular uma descrição molecular de certos aspectos da catálise heterogênea.<sup>21</sup>

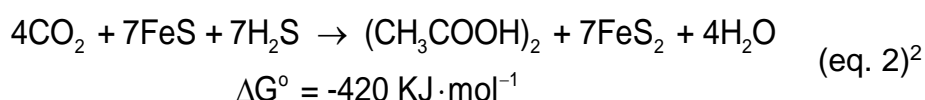
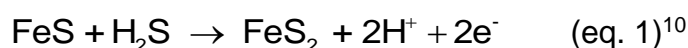
Sendo assim, sulfetos minerais de ferro poderiam ter catalisado a formação de biomoléculas em ambientes hidrotermais primitivos.<sup>9</sup> Entretanto, em muitos casos ocorre a participação do mineral na reação, ocasionando o seu consumo.<sup>3</sup>

## 2.4 O mecanismo quimiotrófico de superfície

Além da teoria prebiótica proposta por Oparin e Haldane, um modelo baseado na química prebiótica de superfície foi proposto. O químico (e também advogado) Günter Wächtershäuser, propôs um metabolismo quimiotrófico de superfície.<sup>2</sup>

Wächtershäuser propôs que o início da evolução molecular foi um processo autocatalítico autotrófico, um metabolismo bidimensional em uma camada orgânica monomolecular. A superfície mineral (por exemplo a pirita) seria carregada positivamente e haveria interação uma camada orgânica, supostamente aniônica. Os processos redox de formação da pirita (com o  $\text{H}_2\text{S}$  da atmosfera primitiva) poderiam fornecer energia para sorção de carbono no mineral, e como precursor biomolecular, poderia reagir com outras moléculas (reações acopladas), evoluindo até as formas primitivas de vida.<sup>6,8,13,14</sup>

Como exemplo, a seguir são mostradas duas equações químicas que representam algumas etapas do modelo proposto por Wächtershäuser:



A equação 2 apresenta energia livre de Gibbs negativa para a formação do ácido succínico, o que mostra que é uma reação espontânea. Em suma, o modelo propõe que os elétrons fornecidos pela oxidação da pirrotita à pirita poderiam catalisar os processos de redução de moléculas orgânicas adsorvidas na superfície mineral.<sup>2</sup>

Essas moléculas orgânicas poderiam supostamente sofrer sucessivas reações com outras moléculas, aumentando a sua complexidade. Um exemplo de metabolismo quimiotrófico primitivo.<sup>10</sup>

## 2.5 Aminoácidos: as moléculas essenciais

Tanto no modelo quimiotrófico primitivo de Wächtershäuser quanto na teoria prebiótica de Oparin-Haldane, as biomoléculas seriam o um dos pilares para a formação de estruturas mais complexas. Neste sentido, os aminoácidos poderiam ser moléculas essenciais, pois sofreriam sucessivas reações até a formação de estruturas peptídicas e/ou proteicas que seriam incorporadas pelos coacervados.<sup>10</sup> As proteínas de cada organismo, da mais simples das bactérias aos seres humanos, são construídas a partir do mesmo conjunto de 20 aminoácidos, considerados “naturais”. Aminoácidos são moléculas orgânicas as quais possuem um átomo de hidrogênio, um

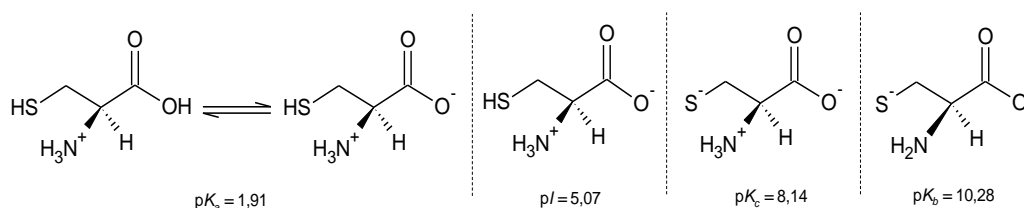
grupo carboxílico, um grupo amina e um grupo “R” ligados ao carbono  $\alpha$  (tenha-se como exceção a prolina).<sup>22</sup> São monômeros das proteínas, moléculas bem mais complexas e essenciais para a vida. Os aminoácidos presentes nas proteínas são ligados covalentemente uns aos outros por uma ligação denominada de ligação peptídica, um grupo carboxílico de uma molécula com o grupo amina da outra.<sup>23</sup>

Os vinte aminoácidos responsáveis pela composição das moléculas proteicas dos seres vivos são: ácido aspártico, ácido glutâmico, alanina, arginina, asparagina, cisteína, fenilalanina, glicina, glutamina, histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, prolina, serina, tirosina, treonina, triptofano, valina.<sup>21,24</sup>

### 2.5.1 L-Cisteína: um aminoácido chave

A maioria dos aminoácidos encontrados nos seres vivos é do tipo Levógiro (L), apesar de terem sido encontrados alguns Dextrógiros nos seres vivos superiores.<sup>2</sup>

A Cys possui em sua estrutura os grupos funcionais carboxílico (-COOH), amino (-NH<sub>2</sub>) e sulfidril (-SH). Os valores de  $pK_a$ ,  $pI$ ,  $pK_c$  e  $pK_b$  são respectivamente 1,91; 5,07; 8,14; 10,28 (figura 7).<sup>25</sup> Dos naturais, somente a cisteína (Cys) e a metionina (Met) possuem átomos de enxofre em sua estrutura, isso é interessante se analisarmos a forte interação do enxofre com o ferro. Como a literatura<sup>6,7,8</sup> e o modelo de Wächtershäuser sugerem, a Cys é uma forte candidata a sofrer sucessivas reações na superfície do sistema FeS/FeS<sub>2</sub>.<sup>6</sup>



**Figura 7:** cisteína em seus respectivos  $pK$ 's. **Fonte:** o autor (2017).

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Estudar a interação do aminoácido L-cisteína com o mineral (comercial) pirrotita em solução aquosa artificial que simula a água do mar primitivo com pH alcalino ajustado para 11.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- ✓ Estudar o comportamento do aminoácido L-cisteína em pH alcalino, utilizando diferentes concentrações e temperaturas;
- ✓ Estimar a constante de velocidade, energia de ativação e ordem da reação;
- ✓ Caracterizar a interação entre a L-cisteína e a pirrotita através de espectroscopia na região do infravermelho e análise de potencial Zeta do mineral antes e após a interação;
- ✓ Sugerir um caminho e um possível produto para a reação.



## **4. METODOLOGIA**

### **4.1 Reagentes**

Foram utilizados os reagentes das marcas, Acros, Merck, Sigma-Aldrich e Vetec. Apenas a p-benzoquinona (PBQ) foi purificada por sublimação. O mineral Pirrotita foi peneirado em granulometria menor que 0,105  $\mu\text{m}$ .

### **4.2 Soluções**

#### **4.2.1 Preparo da solução aquosa artificial: água do mar primitivo**

Conforme proposto por Benetoli et. al. (2007),<sup>15</sup> as seguintes substâncias foram dissolvidas em 1,0 litro de água destilada: 28,57 g de cloreto de sódio (NaCl), 3,88 g de cloreto de magnésio ( $\text{MgCl}_2$ ), 1,787 g de sulfato de magnésio ( $\text{MgSO}_4$ ), 1,308 g de sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ), 0,832 g de sulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), 0,124 g de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), 0,103 g de brometo de potássio (KBr) e 0,0282 g de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).

O pH da solução foi ajustado para 11 com adição de solução de NaOH de concentração 3,0  $\text{mol.L}^{-1}$ .

#### **4.2.2 Solução de ácido acético 1,5 $\text{mol.L}^{-1}$**

Transferidos 42,9 mL de ácido acético glacial avolumados com água destilada para 500 mL.

#### **4.2.3 Solução de Cys 500 $\text{mg.mL}^{-1}$ – Curva de calibração**

Dissolvidos 25 mg de cloridrato de cisteína em 50 mL de água do mar artificial previamente preparada.

#### **4.2.4 Solução estoque de Cys 2,0 $\text{g.L}^{-1}$ – avaliações cinéticas**

Dissolvidos 1,0 g de cloridrato de cisteína em 500 mL de água do mar artificial previamente preparada.

#### **4.2.5 Solução de p-benzoquinona (PBQ) em dimetilsulfóxido (DMSO)**

Para cada experimento, foram dissolvidas 11 mg de PBQ para cada mL de dimetilsulfóxido (DMSO) utilizado, resultando em concentração de 11  $\text{mg.mL}^{-1}$ .

### 4.3 Curva de calibração Cys

De acordo com Zaia et. al. (1999)<sup>28</sup>, a determinação da concentração de Cys por espectrofotometria na região do UV-vis se dá pela reação do aminoácido com a PBQ em DMSO, que ocorre pelo grupo sulfidril da Cys. O produto formado é estável, podendo ser facilmente analisado.

Conforme o método<sup>28</sup>, a curva de calibração foi construída com adição de quantidades conhecidas das soluções previamente preparadas de ácido acético, PBQ/DMSO e Cys 50 mg.mL<sup>-1</sup> em diferentes tubos de ensaio, resultando em um volume total de 2100 µL em diferentes concentrações (2,5; 6,25; 12,5; 25; 50; 75; 100; 125 µg.mL<sup>-1</sup>).

Os padrões foram homogeneizados em vórtex (warmnest vx-38) e aquecidos em banho termostatzado na temperatura de 37 °C por 10 minutos. Já na temperatura ambiente, as amostras foram analisadas no espectrofotômetro ultravioleta visível (UV-vis) da marca HP, modelo 8452A (em triplicata). O comprimento de onda máximo ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) foi determinado em 510 nm.

### 4.4 Avaliações cinéticas

Os experimentos foram realizados em 5; 15, 25 e 35 °C. Utilizou-se um sistema de agitação termostatzado com 5 frascos, os quais foram enumerados de 0 a 4 (o branco como número zero). Em cada frasco (com exceção do zero), adicionou-se 50 mL de solução de Cys diluída para diferentes concentrações (a partir da solução estoque: 0,75 g.L<sup>-1</sup> – frasco 1; 1,0 g.L<sup>-1</sup> – frasco 2; 1,5 g.L<sup>-1</sup> – frasco 3; 2,0 g.L<sup>-1</sup> – frasco 4) em água do mar artificial com pH ajustado para 11.

Foram adicionados 0,2 g do mineral (comercial) pirrotita em granulometria menor que 105 µm nos frascos do sistema de agitação. Em cada intervalo de tempo pré-estabelecido (5 e 10 min) na temperatura em questão, foram coletadas alíquotas de 1000 µL de cada frasco. O coletado foi transferido para um tubo de ensaio reserva. A partir do reserva, usou-se 300 µL da solução, a qual foi adicionada (em triplicata) em um novo tubo de ensaio contendo 1700 µL de solução de ácido acético 1,5 mol.L<sup>-1</sup> e 100 µL de PBQ/DMSO. Após isso, os tubos com essa solução resultante foram centrifugados em centrífuga Excelsa II (modelo 206BL), e transferidos para banho termostatzado a 37 °C por 10 minutos.

Posteriormente, os conjuntos de amostras foram analisados em espectrofotômetro da marca HP (modelo 8452 A) em 510 nm e a concentração de Cys

na solução foi determinada. Amostras dos precipitados e dos sobrenadantes de todas as concentrações e temperaturas foram recolhidos para análise posterior.

Uma análise preliminar foi realizada e os intervalos de tempo determinados para monitoramento e determinação da velocidade inicial  $V_0$  e as constantes de velocidade  $k_{obs}$  foram de 5 minutos até os 20 minutos iniciais. Após os 20 minutos iniciais, a reação foi monitorada em intervalos de tempo de 10 minutos até se estabelecer um platô (que ocorreu em concentração muito próxima de zero) durante mais 40 minutos, resultando em uma análise de 60 minutos.

#### **4.5 Determinação do potencial Zeta da pirrotita**

Para a determinação do potencial Zeta da pirrotita, utilizou-se o equipamento Zetasizer da marca Malvern. Foram preparadas três suspensões com 0,1 g de pirrotita (enumeradas de 1 a 3) em 10,0 mL de água deionizada. A suspensão 1 teve seu pH ajustado para 4,0 com adição de solução diluída de HCl. Em contrapartida, a suspensão 3 teve seu pH ajustado para 11 com adição de solução diluída de NaOH. A suspensão de número 2 não teve seu pH ajustado, permanecendo neutra.

Um campo elétrico é aplicado na dispersão e o potencial Zeta é determinado com a migração das partículas para o eletrodo de carga oposta ao valor do seu potencial.<sup>26</sup> As medidas foram realizadas em duplicatas e o mesmo procedimento foi realizado com uma amostra de pirrotita após os experimentos de cinética.

#### **4.6 Análise espectroscópica: infravermelho por transformada de Fourier FT-IR**

Para as análises espectroscópicas de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) utilizou-se o espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 100, disponível na central de análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Para todas as análises, foram usados 1 mg de amostra dos precipitados pós experimentos e 200 mg de KBr. Também foram realizadas análises com a pirrotita pura, a Cys, a cistina e o precipitado obtido pela secagem do sobrenadante em estufa. Esse último foi analisado em dois momentos, primeiramente sem purificação e depois de ser recristalizado em acetato de etila.

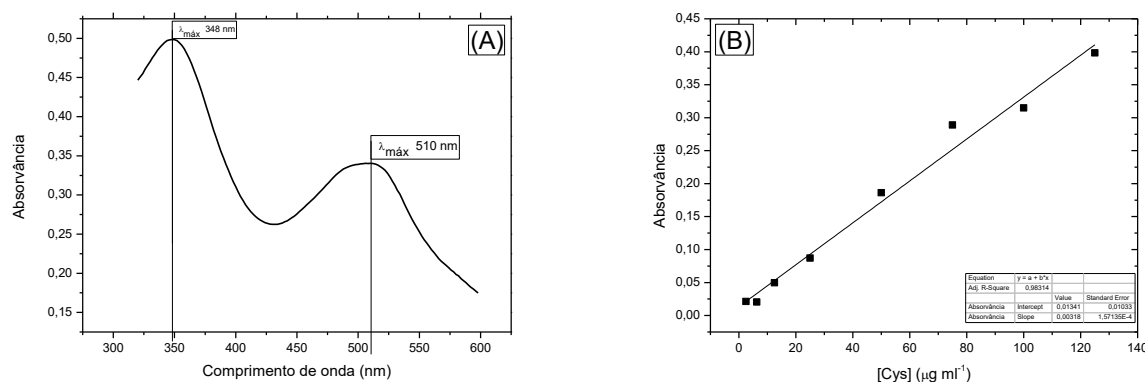
Para a preparação das pastilhas, todos os sólidos foram macerados com pistilo em almofariz até apresentar aspecto homogêneo, posteriormente prensados em 10 toneladas. Os espectros foram obtidos na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e analisados com o software *Origin* (5.0, 2001).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Experimentos em fase líquida

#### 5.1.1 Análise espectroscópica na região do UV-vis

A primeira etapa experimental do trabalho explorou a determinação do  $\lambda_{m\acute{a}x}$  do produto PBQ/Cys (figura 8-A) e a curva de calibração PBQ/Cys (figura 8-B):



**Figura 8:** (A) varredura PBQ/Cys e (B) curva de calibração PBQ/Cys em 510 nm.

**Fonte:** o autor (2017).

De acordo com a literatura<sup>28</sup>, o produto de reação PBQ/Cys apresenta duas bandas de absorção, uma em 352 nm e outra em 500 nm. Ambas seguem a lei de Lambert-Beer no intervalo de 0 - 40  $\text{mg.mL}^{-1}$  de Cys, portanto, as duas podem ser utilizadas para fins analíticos. Os valores de  $\lambda_{m\acute{a}x}$  obtidos experimentalmente foram 348 e 510 nm (exemplificado na figura 8-A), muito próximos aos reportados na literatura. A diferença pode ser justificada devido a um desvio químico da Lei de Lambert-Beer, que ocorre quando a espécie absorvente sofre associação, dissociação ou reação com o solvente para gerar produtos que absorvem de maneira diferente do analito.<sup>30</sup> Devido ao pH alcalino de trabalho (11), a Cys apresenta duas cargas negativas (do carboxilato e do sulfidril) e nenhuma positiva (a amina não está protonada). Assim, as bandas de absorção são deslocadas para a direita (deslocamento batocrômico).<sup>30</sup>

Para o monitoramento da reação, a banda escolhida foi a de 510 nm por apresentar os melhores resultados. O valor do coeficiente de absorvidade obtido para o produto PBQ/Cys foi de  $0,00318 \text{ mL}.\mu\text{g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ .

Para a determinação da concentração de cisteína consumida durante o experimento ( $C_{\text{cons}}$ ) e a concentração remanescente em solução ( $C_{\text{sol}}$ ), pode-se utilizar a seguinte relação:

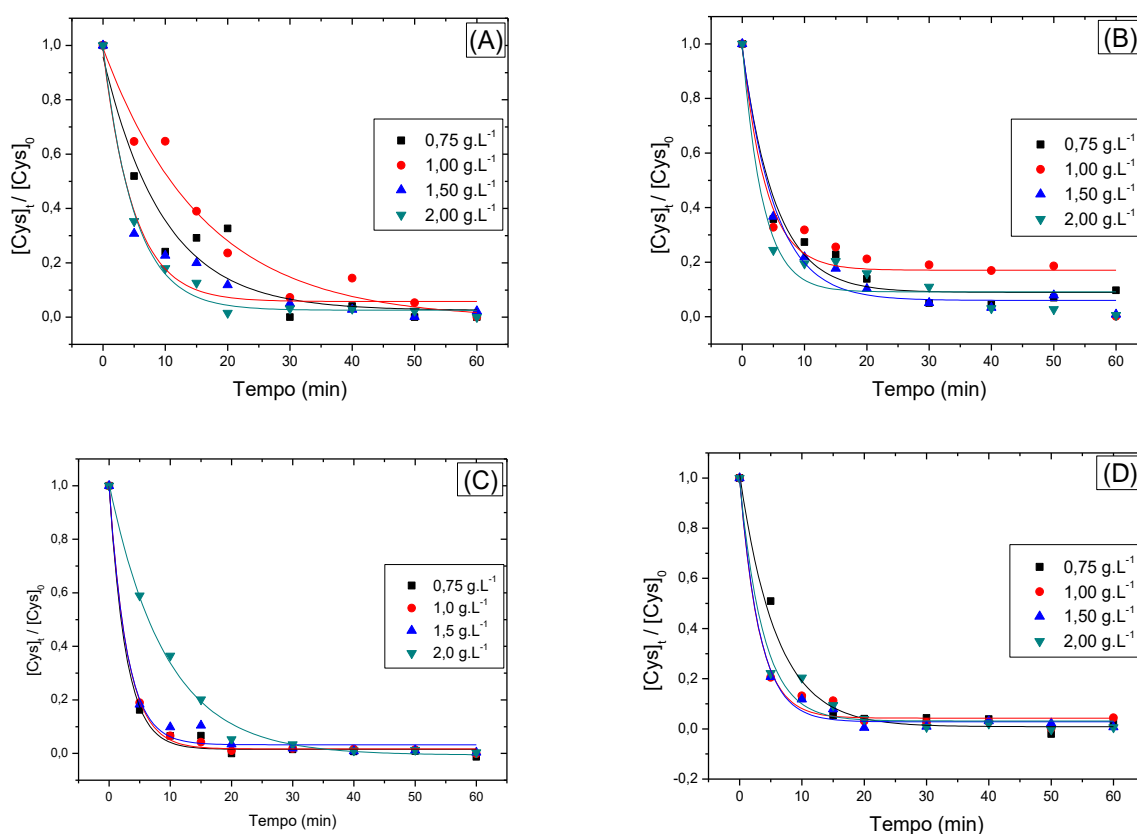
$$C_{\text{cons}} = C_{\text{inicial}} - C_{\text{sol}} \quad (\text{eq. 3})$$

$$C_{\text{sol}} = \left( \frac{(C_{\text{branco}}) \cdot (Abs_{\text{amostra}})}{Abs_{\text{branco}}} \right) \quad (\text{eq. 4})$$

Onde C é a concentração e Abs é a absorvância

### 5.1.2 Análise do comportamento cinético da reação

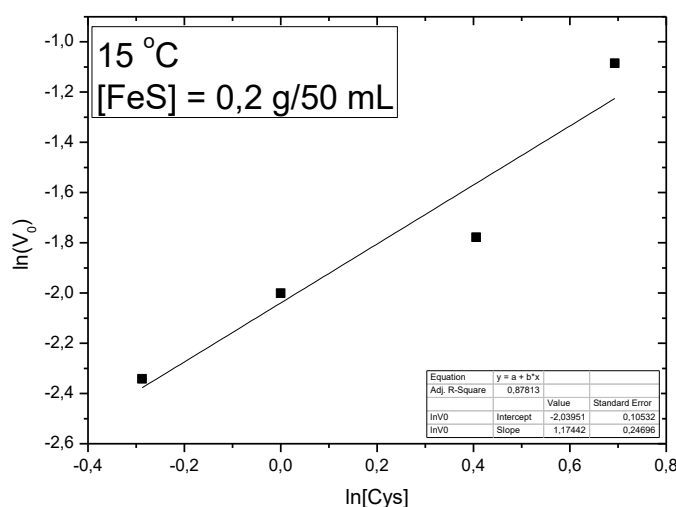
Os gráficos normalizados do estudo da concentração de Cys em função do tempo em diferentes temperaturas no pH 11 são mostrados a seguir (figura 9):



**Figura 9:** variação da concentração de Cys em função do tempo em diferentes temperaturas em pH 11: (A) 5 °C; (B) 15 °C; (C) 25 °C; e (D) 35 °C. **Fonte:** o autor (2017).

De modo geral, é possível notar a partir da figura 8, que a Cys foi completamente consumida em todas as temperaturas e concentrações, no intervalo de tempo monitorado.

A partir do plote do logaritmo da velocidade inicial ( $\ln V_0$ ) versus o logaritmo da concentração inicial de cisteína ( $\ln [Cys]_0$ ) foi possível estimar a ordem de reação em relação ao consumo da cisteína no experimento (Figura 10 para  $T = 15\text{ }^\circ\text{C}$ ). O coeficiente angular forneceu como ordem aproximada o valor unitário, 1. Assim, em todos os casos, optou-se pelo modelo cinético de primeira ordem (exponencial de ordem 1, mostrado na figura 9). Uma vez que a concentração de pirrotita também não foi alterada nos experimentos



**Figura 10:** obtenção da ordem de reação em relação a  $[Cys] = 1,5\text{ g.L}^{-1}$  em  $15\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Fonte:** o autor (2017).

Importante salientar que outros modelos também foram testados, o de ordem zero e de ordem dois (apêndice 1), e levaram a coeficientes de correlação inferiores ao modelo de primeira ordem (figura 10). A partir do modelo exponencial de primeira ordem ajustado aos experimentos e usando a forma integrada foi possível estimar os parâmetros cinéticos para o consumo de Cys em função do tempo, como será mostrado nas seções seguintes.

## 5.2 Obtenção dos parâmetros cinéticos

### 5.2.1 Obtenção de $V_0$

A seguir será apresentada a tabela com os dados de velocidade inicial obtidos para todos os experimentos. Os dados da tabela 1 nos mostram que  $V_0$  aumenta com o aumento da  $[Cys]$  de  $0,75\text{ g.L}^{-1}$  para  $1,5$  e  $2,0\text{ g.L}^{-1}$  na temperatura de  $5^\circ\text{C}$ .

Diferentemente do que ocorre na concentração de  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ , que na mesma temperatura apresenta  $V_0$  inferior aos valores para as demais concentrações.

Para a temperatura de  $15^\circ\text{C}$ , temos uma situação parecida com  $5^\circ\text{C}$ . Os valores de  $V_0$  aumentam com o aumento das concentrações de Cys de  $0,75 \text{ g.L}^{-1}$  para  $1,0$  e  $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ . Para a concentração de  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ , temos um valor de  $V_0$  inferior as demais concentrações.

Em  $25^\circ\text{C}$  temos um comportamento diferente de todas as outras temperaturas. A solução de Cys mais concentrada  $2,0 \text{ g.L}^{-1}$  é a que apresenta o menor valor de  $V_0$ , e a menos concentrada  $0,75 \text{ g.L}^{-1}$  possui o maior valor.

Na temperatura mais elevada  $35^\circ\text{C}$ , temos que os valores de  $V_0$  são parecidos para as soluções  $1,0$ ;  $1,5$  e  $2,0 \text{ g.L}^{-1}$  de Cys. A solução menos concentrada  $0,75 \text{ g.L}^{-1}$  é a que mostra o menor valor de  $V_0$ .

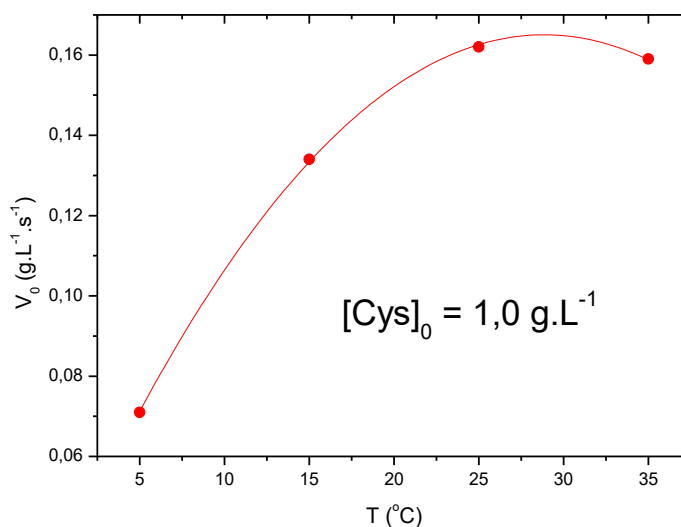
De modo geral, a velocidade inicial independente da concentração nas diversas temperaturas, com poucas exceções. O conjunto total de dados é apresentado na tabela 1.

**Tabela 1:** velocidade inicial em função da concentração nos experimentos em diferentes temperaturas. **Fonte:** o autor (2017).

Temperatura / ( $^\circ\text{C}$ )	[Cys] / ( $\text{g.L}^{-1}$ )	$V_0$ / $\text{g.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
35	0,75	0,098
	1,00	0,159
	1,50	0,158
	2,00	0,156
----	----	----
25	0,75	0,168
	1,00	0,162
	1,50	0,163
	2,00	0,082
----	----	----
15	0,75	0,128
	1,00	0,134
	1,50	0,127
	2,00	0,151
----	----	----
5	0,75	0,072
	1,00	0,071
	1,50	0,208
	2,00	0,259

Podemos também comparar o efeito da temperatura no valor de  $V_0$  para uma dada concentração de Cys. Como exemplo, é apresentado o perfil de dependência da

velocidade inicial com a temperatura na figura 11, para uma concentração inicial de cisteína igual a  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ .



**Figura 11:** Dependência da velocidade inicial em relação a temperatura. **Fonte:** o autor (2017).

A solução de  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$  apresenta um comportamento regular em função do aumento da temperatura. O valor de  $V_0$  aumenta da temperatura de  $5^\circ\text{C}$  para  $15$  e  $25^\circ\text{C}$ . Em  $35^\circ\text{C}$ ,  $V_0$  é aproximadamente o mesmo encontrado para  $25^\circ\text{C}$ . O perfil mostrado na figura 10 sugere que exista um patamar de saturação de velocidade a partir da temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Aumento de temperatura acima de  $25^\circ\text{C}$  não produz efeito positivo na velocidade.

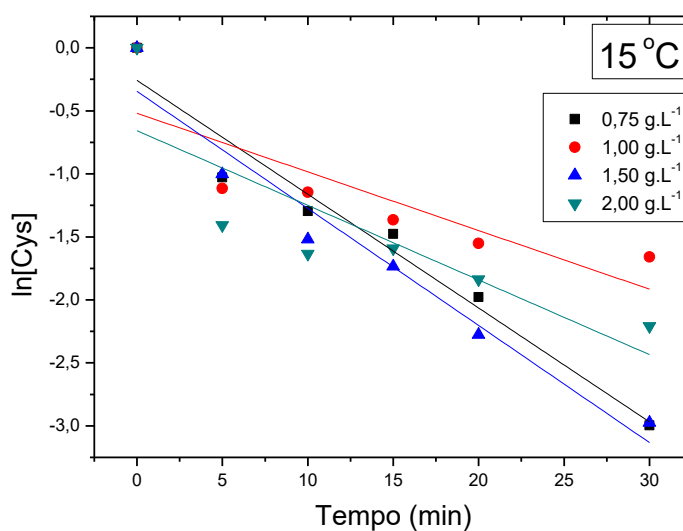
Quando analisamos a solução menos concentrada,  $0,75 \text{ g.L}^{-1}$  de Cys, temos que  $V_0$  aumenta de  $5^\circ\text{C}$  para  $15$  e  $25^\circ\text{C}$ . Todavia, para a temperatura mais elevada  $35^\circ\text{C}$ , o valor de  $V_0$  é inferior aos valores para  $15$  e  $25^\circ\text{C}$ , mas ainda assim é superior ao encontrado para  $5^\circ\text{C}$ .

Para a obtenção das constantes de velocidade, o modelo cinético de ordem um foi proposto, como já demonstrado na figura 9.

### 5.2.2 Obtenção da constante de pseudo-primeira ordem ( $k_{obs}$ )

As constantes de velocidade foram obtidas a partir do gráfico de  $\ln[\text{Cys}]$  em relação ao tempo em temperatura e concentração de pirrotita constantes. A figura 12 exemplifica a obtenção da constante na temperatura de  $15^\circ\text{C}$ .





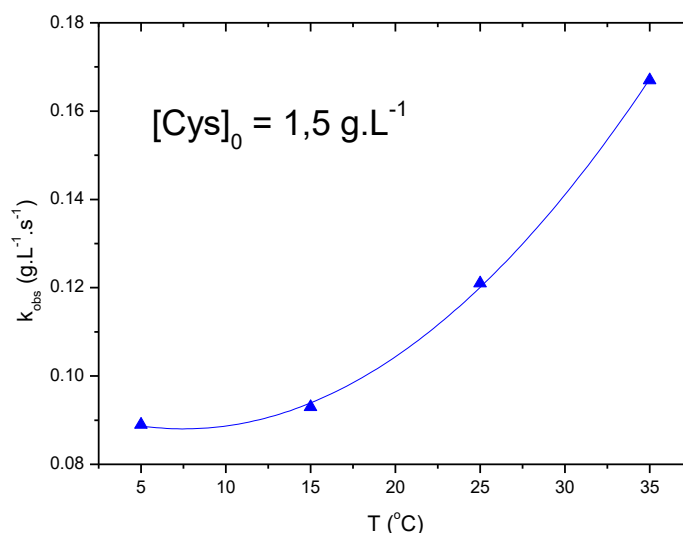
**Figura 12:** ajuste linear de acordo com o modelo cinético de ordem um para a reação em 15 °C.  
**Fonte:** o autor (2017).

A partir deste ajuste é apresentada a tabela 2 com o valor das constantes de velocidade  $k_{obs}$  obtidas para todos os experimentos realizados

**Tabela 2:** constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem em função da concentração nos experimentos em diferentes temperaturas. **Fonte:** o autor (2017).

Temperatura / (°C)	[Cys] / (g.L <sup>-1</sup> )	$k_{obs}$ / (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
35	0,75	0,113	0,74
	1,00	0,117	0,850
	1,50	0,167	0,794
	2,00	0,154	0,966
----	----	----	----
25	0,75	0,172	0,428
	1,00	0,137	0,731
	1,50	0,121	0,862
	2,00	0,122	0,942
----	----	----	----
15	0,75	0,090	0,946
	1,00	0,047	0,633
	1,50	0,093	0,942
	2,00	0,059	0,637
----	----	----	----
5	0,75	0,067	0,781
	1,00	0,085	0,941
	1,50	0,089	0,917
	2,00	0,128	0,754

A solução de  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  de Cys apresenta maior regularidade no comportamento observado. Os valores encontrados para  $k_{obs}$  aumentam com o aumento das temperaturas de  $5^\circ\text{C}$  até  $35^\circ\text{C}$ . A partir da figura 13 observamos que inicialmente  $k_{obs}$  aumenta suavemente com o aumento de temperatura. Entretanto, aumento adicional de temperatura faz com que  $k_{obs}$  aumente de modo pronunciado, praticamente dobrando quando a temperatura passa de  $5$  para  $35^\circ\text{C}$ .



**Figura 13:** Dependência da constante de pseudo-primeira ordem ( $k_{obs}$ ) em relação a temperatura. **Fonte:** o autor (2017).

Mannrich et. al (2005)<sup>7</sup>, estudou a mesma reação, em pH 2, em faixa de temperatura similar. De modo geral, os valores para a constante de velocidade de primeira ordem foram maiores em pH alcalino, indicando uma possível catálise básica.

### 5.2.3 Estimativa da energia de ativação

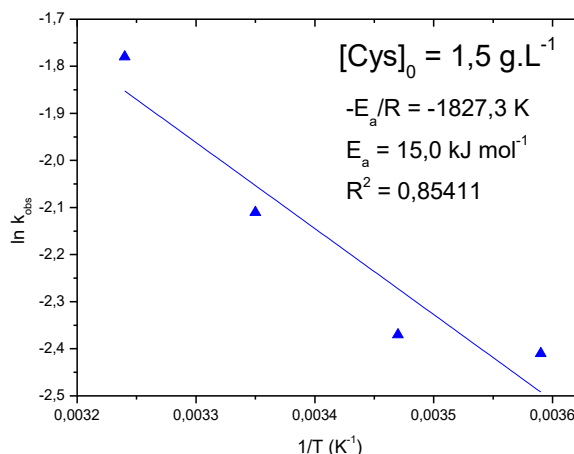
Com base no modelo cinético de ordem um, e os dados da tabela 2, podemos estimar o valor da energia de ativação da reação de acordo com a equação de Arrhenius:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{eq. 5})^{17}$$

Onde:  $k$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é a constante de velocidade para a reação,  $A$  ( $\text{min}^{-1}$ ) é o fator pré-exponencial,  $R$  ( $8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) é a constante dos gases,  $T$  (K) é a temperatura absoluta e  $E_a$  ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) é a energia de ativação global para a reação.<sup>17</sup> A eq. 5 na forma linearizada nos fornece:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{eq. 6})$$

Utilizando o parâmetro angular ( $-E_a/RT$ ), conseguimos calcular a energia de ativação para a reação. A seguir, é mostrado o gráfico de Arrhenius (figura 14) para as diferentes temperaturas na concentração  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ :



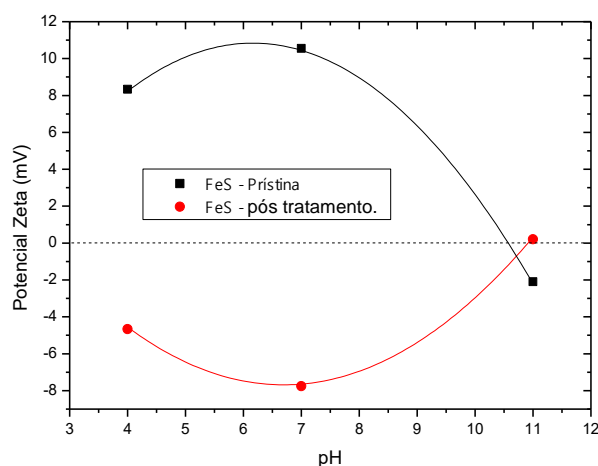
**Figura 14:** gráfico de Arrhenius para a concentração de Cys igual a  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ . **Fonte:** o autor (2017).

A partir do gráfico de Arrhenius da figura 13, o valor de  $E_a$  encontrado foi de aproximadamente  $+15,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Mannrich et. al (2005)<sup>7</sup>, estudando a mesma reação, mas em pH 2, obteve em faixa de temperatura similar um valor de  $E_a$  correspondente a primeira etapa para a formação do produto de  $+23,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Isto pode, em princípio, explicar porque o processo em pH alcalino é mais rápido do que em pH ácido.

### 5.3 Caracterização da fase sólida

#### 5.3.1 Análise do potencial Zeta da pirrotita

A figura a seguir apresenta a variação do potencial Zeta do mineral em função do pH (figura 15):



**Figura 15:** Determinação do potencial Zeta da pirrotita antes e depois da interação com a cisteína.  
**Fonte:** o autor (2017).

Pode ser observado na figura 15 que a Pirrotita pura apresenta potenciais positivos em relação ao pH ácido (4) e neutro (7). Entretanto, quando o pH é alcalino (11), a carga superficial do mineral é aproximadamente nula. Portanto, o ponto isoelétrico da FeS situa-se próximo do pH 11. O valor do  $pI$  não muda significativamente após interação com a cisteína, mantendo-se praticamente constante.

A inversão de sinal pode ser explicada devido à alta atividade dos íons  $Fe^{+2}$  na solução, proveniente de uma leve oxidação da Pirrotita. Estudos indicam que as superfícies de sulfetos metálicos divalentes podem formar uma camada deficiente em metal e rica em enxofre quando em contato com soluções aquosas. Portanto, é provável que com a baixa atividade do metal e do enxofre, os grupos tióis dominem as superfícies desses sulfetos metálicos divalentes. Entretanto, quando a atividade do metal vai aumentando (resultado de oxidação da superfície metal-sulfeto), a própria superfície pode ser recoberta por hidróxidos metálicos gerados, apresentando uma inversão de carga. Assim, a carga superficial do mineral pode ser periodicamente revertida em ambientes onde as condições redox e a atividade são favoráveis a esses processos. Dessa maneira, existe um efeito importante na sorção de espécies aquosas nos sulfetos de ferro.<sup>29</sup>

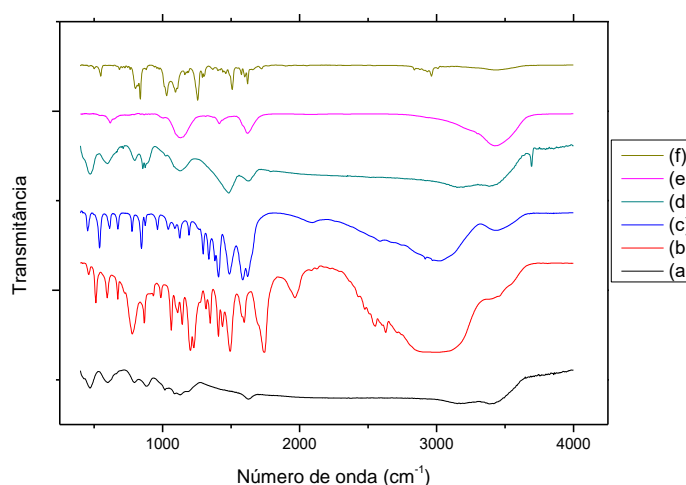
Com relação à amostra pós experimento, apresentou potenciais negativos em pH ácido (4) e neutro (7) com tendência de inversão de potencial em pH alcalino (11). Essas inversões podem ter ocorrido devido a interação de espécies presentes no meio

reacional (cisteína ou sais da água do mar) e uma possível reação para a formação de um produto ainda desconhecido. Esse, nos diferentes valores de pH, pode ter contribuído para a mudança do sinal da carga superficial da Pirrotita.

Fato importante a destacar é que a cisteína em pH 11 encontra-se negativamente carregada enquanto em pH 2 a carga líquida é positiva. Como a magnitude do potencial zeta medido é muito baixo, pode-se supor que o fenômeno eletrostático não domine a interação entre a Cys e a FeS. Isto é corroborado pelo estudo de Mannrich et. al (2015)<sup>7</sup> que observou a conversão total da Cys em cistina em pH 2,0 utilizando exatamente o mesmo sistema. Assim, a interação não pode ser entendida com base puramente eletrostática. Outros fatores dominam o comportamento observado nesse sistema.

### 5.3.2 Análise dos espectros FT-IR

A seguir, são apresentados os espectros FT-IR para a pirrotita pura (a), cisteína pura (b), pirrotita pós experimento (c), precipitado do sobrenadante (d) e precipitado do sobrenadante recristalizado (e) (figura 16).



**Figura 16:** espectros FT-IR obtidos na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  para pirrotita pura (a), cisteína pura (b), cistina pura (c) pirrotita pós experimento (d), precipitado obtido pela secagem do sobrenadante em estufa (e) e precipitado obtido pela secagem do sobrenadante e recristalizado (f). **Fonte:** o autor (2017).

As análises foram realizadas na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  utilizando as mesmas quantidades de amostra. Para o espectro da pirrotita pura (figura 16-a) existem bandas na região de 400 a pouco mais de 1000  $\text{cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas a produtos de oxidação da pirrotita como por exemplo  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Estas, também foram observados por Penha et. al. (2001).<sup>31</sup>

O espectro da cisteína pura (Figura 16-b), na forma de cloridrato, possui uma banda larga intensa na região de 2800 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ , essa está deslocada em relação à região característica de sobreposição das bandas de deformação axial do O-H e  $\text{NH}_3^+$  em 3333 a 3380  $\text{cm}^{-1}$ . Outras bandas observadas são uma banda fraca de deformação angular assimétrica de  $\text{NH}_3^+$  entre 1610  $\text{cm}^{-1}$  a 1590  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda relativamente forte de deformação angular simétrica de  $\text{NH}_3^+$  entre 1550 a 1481  $\text{cm}^{-1}$  forte. Uma banda intensa correspondente a carbonila em 1755 a 1730  $\text{cm}^{-1}$  e uma banda forte entre 1220 e 1190  $\text{cm}^{-1}$  proveniente da deformação axial de  $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$  também estão presentes. A banda fraca do estiramento S-H entre 2600 e 2550  $\text{cm}^{-1}$  e outra banda fraca de estiramento C-S entre 700 e 600  $\text{cm}^{-1}$  completam as principais regiões de absorção característica da cisteína.<sup>32</sup>

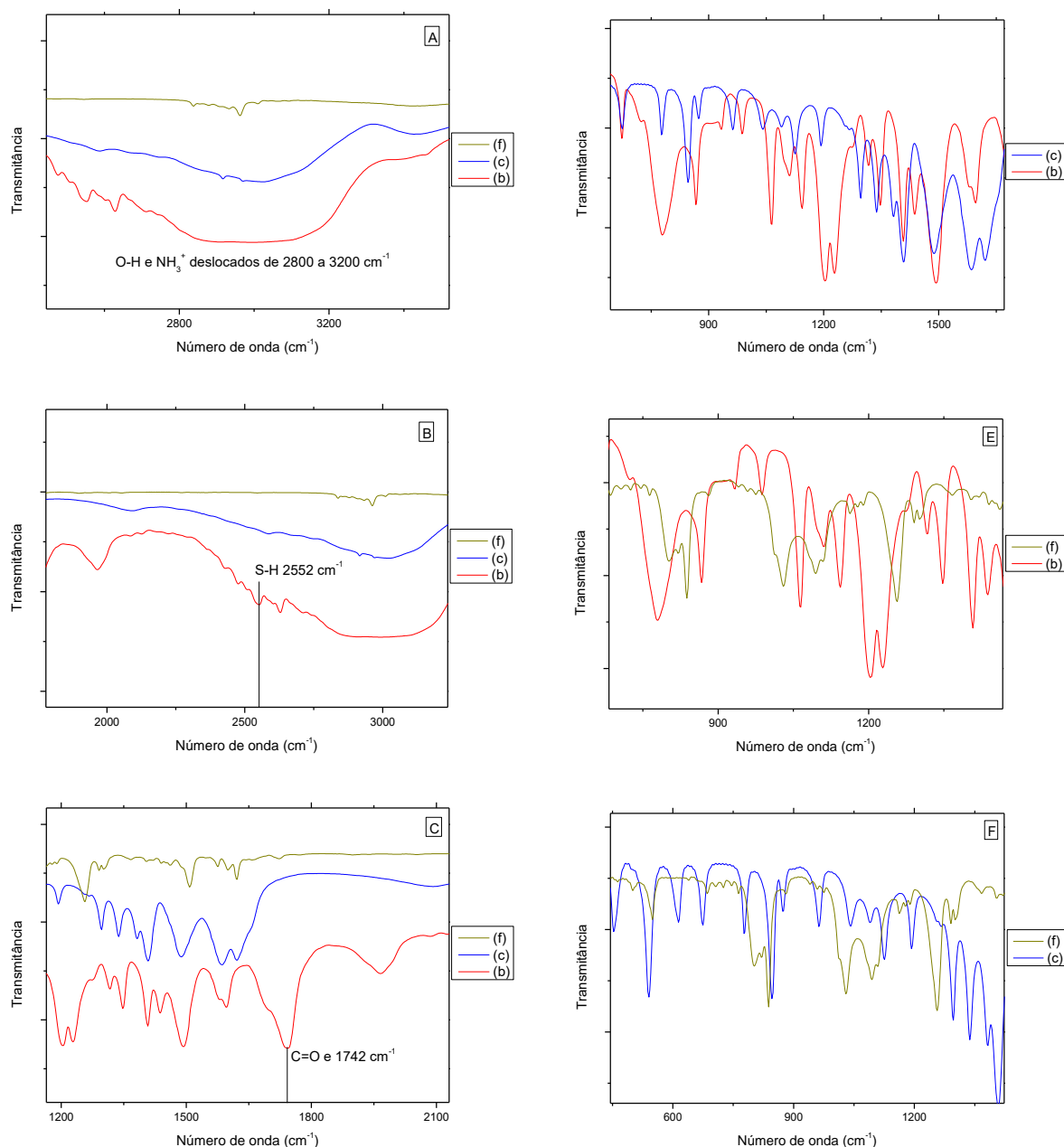
O espectro da cistina (figura 16-c) também apresenta bandas características de seus grupos funcionais na região de 400 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Entretanto, o que chama mais a atenção é o fato de não apresentar a banda correspondente a ligação S-H entre 2600 e 2550  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser explicado pela formação da ligação S-S no dímero. Essa ligação dissulfeto possui uma banda de absorção fraca na região de 400 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , que aparece deslocada no espectro em 544  $\text{cm}^{-1}$ .

Os espectros da pirrotita pós experimento (figura 16-d) e precipitado obtido do sobrenadante (figura 16-e) apresentam poucas bandas na região de 400 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Todavia, para a pirrotita pós experimento (figura 16-d) apenas as bandas fracas correspondentes a pirrotita (figura 16-a) entre 400 a 500  $\text{cm}^{-1}$  são observadas. A presença de uma banda em 1480  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do pirrotita pós experimento (figura 16-d) é indicativo da interação com o grupamento  $\text{NH}_3^+$  presente na cisteína (figura 16-b) e cistina (figura 16-c).

No caso do precipitado obtido pela secagem do sobrenadante (figura 16-e), duas bandas características da pirrotita estão ausentes (467, 786 e 882  $\text{cm}^{-1}$ ). Uma banda em 1412  $\text{cm}^{-1}$  pode ser observada, ausente na pirrotita mas presente no espectro da cisteína e da cistina. Porém, existe uma banda média alargada na região de 3000 a 3700  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser proveniente do estiramento de um grupo OH.

O espectro que chama mais a atenção é o do precipitado obtido pela secagem do sobrenadante posteriormente recristalizado (figura 16-f). O mesmo, não apresenta banda do grupo S-H na região de 2550  $\text{cm}^{-1}$ , mas de forma semelhante aos demais, existem bandas na região entre 400 a 1800  $\text{cm}^{-1}$  que não são semelhantes às bandas de nenhum outro espectro. Existem quatro bandas fracas definidas em 550, 800,

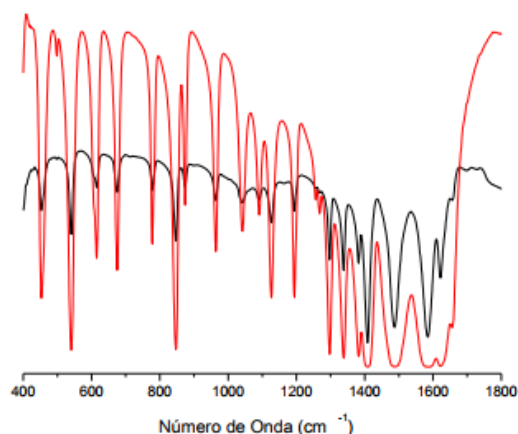
1030, 1576 e 1622  $\text{cm}^{-1}$ . Duas bandas médias definidas em 1507 e 1095  $\text{cm}^{-1}$ , e três bandas fortes definidas em 1262, 1030 e 838  $\text{cm}^{-1}$ . Nenhuma banda coincide com a absorção característica dos grupos funcionais presentes na cisteína, o reagente de partida, ou até mesmo a cistina, dímero de cisteína. Os espectros da cisteína, cistina e precipitado recristalizado também não se sobrepõem quando comparados, como exemplificado na figura 17.



**Figura 17:** espectros (A), (B) e (C); regiões de absorção características dos grupos funcionais presentes na cisteína (b), e as mesmas regiões espectrais da cistina (c) e precipitado obtido pela secagem do sobrenadante posteriormente recristalizado (f). Espectro (D): sobreposição dos espectros da cisteína (b) e cistina (c); Espectro (E): sobreposição dos espectros da cisteína (b) e precipitado obtido pela secagem do sobrenadante posteriormente recristalizado (f); Espectro (F): sobreposição dos espectros da cistina (c) precipitado obtido pela secagem do sobrenadante posteriormente recristalizado (f). **Fonte:** o autor (2017).

A partir da figura 17 observa-se que os espectros da cisteína, cistina e precipitado recristalizado não se sobrepõem. Dessa maneira, um produto de reação diferente da cisteína e da cistina (dímero da cisteína) foi formado.

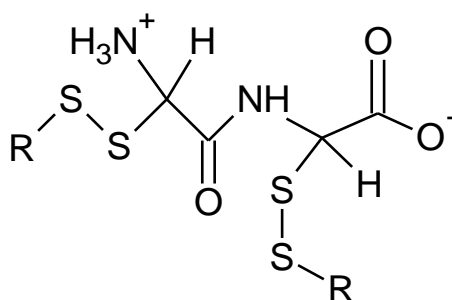
Um estudo anterior realizado por Mannrich et. al. (2015)<sup>7</sup>, baseado no mesmo sistema reacional mas em pH ácido mostrou claramente a formação totalmente o espectro do precipitado obtido pós reação com o espectro da cistina (figura 18), reagente analítico de cistina como produto de reação. A partir dos espectros de infravermelho foi possível sobrepor.



**Figura 18:** espectro FT-IR para a cistina (vermelho) e o precipitado resultante da reação com a pirrotita (preto). **Fonte:** Mannrich et. al. (2015).<sup>7</sup>

Portanto, é possível que a mudança de pH de ácido para alcalino tenha levado a uma mudança no mecanismo reacional, que por consequência, levou a um novo(s) produto(s) de reação.

Mesmo que análises mais detalhadas sejam necessárias para caracterizar o produto formado, podemos sugerir uma possível estrutura com base no espectro FT-IR do precipitado obtido pela secagem do sobrenadante posteriormente recristalizado, como exemplificado na figura 19.



**Figura 19:** possível estrutura para o produto de reação entre a Cys e a pirrotita. **Fonte:** o autor (2017).



Na estrutura proposta (figura 19), notamos que além das ligações dissulfeto, também ocorre uma ligação peptídica, característica de reação entre aminoácidos. As duas bandas fracas na região de  $1576$  e  $1622\text{ cm}^{-1}$  do espectro do produto recristalizado podem ser provenientes da suposta ligação peptídica, pois amidas primárias e secundárias têm uma banda de dobramento de N-H por volta de  $1640$  a  $1550\text{ cm}^{-1}$ . Entretanto, a banda C=O em amidas primárias e secundárias sobrepõe parcialmente a banda de dobramento N-H, que aparece na faixa de  $1640$  a  $1620\text{ cm}^{-1}$ , fazendo com que a banda C=O apareça como um dubleto. Mesmo com essas informações, a suposta banda C=O se mostra um pouco deslocada no espectro.<sup>32</sup>

As ligações dissulfeto aparecem na faixa de  $400$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  em bandas fracas. No espectro em questão, temos uma banda fraca em  $550\text{ cm}^{-1}$ , e não se pode atribuir com precisão à uma possível ligação S-S. Todavia, cabe lembrar que a ligação S-H característica de absorção em  $2552\text{ cm}^{-1}$  não ocorre no espectro, dessa maneira, a Cys certamente reage através do grupo S-H.

As demais bandas podem ser provenientes dos grupos presentes no aminoácido de partida ou ainda de novos grupos formados na reação. O que deve ser ressaltado é que a estrutura apresentada é apenas uma suposição. Ainda que possível, sua caracterização detalhada depende de outras técnicas.

#### **5.4 Considerações sobre a formação de biomoléculas**

Conforme demonstrado nas seções anteriores (5.1.2 e 5.3.2) a cisteína é totalmente consumida em todas as faixas de temperatura. Em pH alcalino, a reação ocorre de maneira diferente que em pH ácido, dando origem a um produto ainda desconhecido. Ainda que mais dados experimentais sejam necessários para entender o efeito do pH sobre o mecanismo de reação, é possível sugerir uma hipótese para a reação da cisteína com a pirrotita em pH alcalino.

Sabemos que a reação global se comporta de acordo com o modelo de pseudo-primeira ordem em relação à cisteína, isto porque a concentração de pirrotita não é alterada durante todos os experimentos. Assim, numa primeira etapa a Cys poderia interagir com a FeS para formar o intermediário Cys-FeS numa situação de pré-equilíbrio de acordo com a equação 9.



O intermediário formado pode seguir duas vias: (a) se decompor dando origem a formação dos reagentes Cys e FeS, a etapa inversa da equação 9, como mostrado na equação 10.



Ou (b), o intermediário Cys-FeS pode se decompor dando origem ao produto, conforme a equação 11.



A velocidade de formação do produto desconhecido depende da concentração de intermediário formado, e pode ser escrita de acordo com a equação 12.

$$\frac{d[\text{Produto}]}{dt} = k_2[\text{Cys-FeS}] \quad (\text{eq. 12})$$

Sendo Cys-FeS o intermediário da reação, podemos tratá-lo de acordo com a aproximação do estado estacionário<sup>17</sup>, que admite que a velocidade de formação desta espécie é aproximadamente nula e assim que formada é rapidamente consumida. Assim, podemos escrever a equação 13.

$$\frac{d[\text{Cys-FeS}]}{dt} = k_1[\text{Cys}][\text{FeS}] - k_{-1}[\text{Cys-FeS}] - k_2[\text{Cys-FeS}] \approx 0 \quad (\text{eq. 13})$$

O rearranjo da equação 13 nos fornece a equação 14.

$$k_1[\text{Cys}][\text{FeS}] - k_{-1}[\text{Cys-FeS}] - k_2[\text{Cys-FeS}] \approx 0 \quad (\text{eq. 13})$$

$$k_1[\text{Cys}][\text{FeS}] = k_{-1}[\text{Cys-FeS}] + k_2[\text{Cys-FeS}]$$

$$k_1[\text{Cys}][\text{FeS}] = (k_{-1} + k_2)[\text{Cys-FeS}]$$

$$\frac{k_1[\text{Cys}][\text{FeS}]}{(k_{-1} + k_2)} = [\text{Cys-FeS}] \quad (\text{eq. 14})$$

Por sua vez, substituindo a expressão para o intermediário (eq. 14) na equação para a formação do produto (eq. 12), obtemos a equação 15, a lei de velocidade para formação do produto em função dos reagentes de partida.

$$\frac{d[\text{Produto}]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [\text{Cys}][\text{FeS}]}{(k_{-1} + k_2)} \quad (\text{eq. 15})$$

A partir da análise da lei de velocidade para a formação do produto (eq. 15), podemos admitir duas condições possíveis:

a) se  $k_{-1} \gg k_2$ , a equação 15 se reduz à equação 16.

$$\frac{d[\text{Produto}]}{dt} = \frac{k_2 k_1 [\text{Cys}][\text{FeS}]}{k_{-1}} \quad (\text{eq. 16})$$

A suposição que  $k_{-1} \gg k_2$  faria com que o intermediário, assim que formado, retornasse ao estado de reagente, e muito improvavelmente de originasse quantidades significantes de produto. Nesse caso, haveria uma condição de pré-equilíbrio entre reagentes e intermediário, resultando na presença de cisteína em solução ao final dos experimentos. Isto não ocorreu. A cisteína foi totalmente consumida, e deste modo, descartamos a possibilidade de  $k_{-1} \gg k_2$ .

b) A segunda possibilidade é que se  $k_2 \gg k_{-1}$ , a equação 15 se reduz à equação 17.

$$\frac{d[\text{Produto}]}{dt} = k_1 [\text{Cys}][\text{FeS}] \quad (\text{eq. 17})$$

A concentração de FeS foi mantida constante em todos os experimentos. Sendo assim, a lei de velocidade (eq. 17) se reduz a equação 18.

$$\frac{d[\text{Produto}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Cys}] \quad (\text{eq. 18})$$

Onde,  $k_{\text{obs}} = k_1[\text{FeS}]$

Desse modo, a lei de velocidade concorda com o modelo de pseudo-primeira ordem em relação à Cys determinada experimentalmente, como já observado na seção 5.2.2.

Em suma, a etapa determinante para a formação do produto é a interação da cisteína com a pirrotita. Assim que formado, o intermediário se decompõe rapidamente ( $k_2 \gg k_{-1}$ ) para formar o produto. A caracterização mais detalhada do produto permanecerá aberta para trabalhos posteriores.

## 6. CONCLUSÕES

O ambiente prebiótico aquoso simulado favorece a interação entre o aminoácido L-Cisteína e o mineral pirrotita, levando a um produto ainda desconhecido. Em todos os casos estudados, a cisteína foi completamente consumida, independentemente da carga superficial do mineral, aproximadamente nula em pH 11.

A reação obedece uma lei de velocidade de pseudo-primeira ordem, e para tal, um possível mecanismo de reação foi proposto com base nos resultados experimentais. A energia de ativação global para a reação é positiva,  $+15,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

As análises espectroscópicas mostraram forte indicativos de que o produto formado não é cistina (o dímero da cisteína), como determinado em trabalhos anteriores em condições semelhantes. Mas, que se trata de produto(s) ainda mais complexo(s), e para esse, uma estrutura possível foi sugerida. Entretanto, sendo apenas uma suposição, são necessárias análises mais detalhadas e complementares para sua caracterização.

Diante dos fatos apresentados, nota-se que a reação apresenta um processo de evolução molecular, e a tentativa de elucidar as demais etapas envolvidas nesse e em outros processos ficam abertas a trabalhos futuros.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup>Rampelotto, P. H. **A química da vida como nós não conhecemos**. Química Nova, Vol. 35, No. 8, 1619-1627, 2012.
- <sup>2</sup>Zaia, D. A. M.; **A origem da vida e a química prebiótica**. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 25, n. 1, p. 3-8, jan./jun. 2004.
- <sup>3</sup>Galante, D.; Silva, E. P. da.; Rodrigues, F.; Horvath, J. E.; Avellar, M. G. B. de. **(Ebook) Astrobiologia. Uma ciência emergente**. Núcleo de Pesquisa em Astrobiologia. IAG/USP, 2016.
- <sup>4</sup>Bowman-Marshall, K.; Ohara, S.; Sverjensky, D. A.; Hazen, R. M.; Cleaves, H. J. **Catalytic peptide hydrolysis by mineral surface: Implications for prebiotic chemistry**. Geochimica et Cosmochimica Acta 74. 5852–5861. 2010.
- <sup>5</sup>Saladino, R.; Neri, V.; Crestini, G.; Costanzo, G.; Gracioti, M.; Mauro, E. D. **Synthesis and degradation of nucleic acid components by formamide and iron sulfur minerals**. Jou. Ame. Chem. Soc. 130, 15512–15518. 2008.
- <sup>6</sup>Benetoli, L. O. de B. **Interação entre pirita e L-Cisteína: implicações para a origem da vida**. Resumo. XVII Encontro de Química da Região Sul. 17ª SBQ Sul. 2009.
- <sup>7</sup>Mannrich, K. D.; Benetoli, L. O. de B. **Adsorção de L-Cisteína em Pirrotita: um estudo em química prebiótica**. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/166955>> acesso: maio de 2017.
- <sup>8</sup>Aldecoa, A. L. I.; Roldán, F. V.; Menor-Salván, C. **Natural Pyrrhotite as a Catalyst in Prebiotic Chemical Evolution**. Life. 502-517. 03/2013.
- <sup>9</sup>Aldecoa, A. L. I. de.; Menor-Salván, C. **Pyrrhotite catalyzes the synthesis of uracil under hydrothermal conditions**. European Planetary Science Congress. Abstracts. Vol. 8, EPSC2013-679, 2013.

- <sup>10</sup>Zaia, D. A. M.; Zaia, C. T. B. V. **Algumas controvérsias sobre a origem da vida.** Química Nova, Vol. 31, Nº 6, 1599-1602. 2008.
- <sup>11</sup>Martins, L. A. P. **Pasteur e a geração espontânea: uma história equivocada.** Filosofia e História da Biologia, v. 4, p. 65-100, 2009.
- <sup>12</sup>**A origem da vida na Terra.** Vida e educação em ciências. Universidade de São Paulo - USP - Portal da Licenciatura em Ciências. Disponível em: <[https://midia.atp.usp.br/impressos/redefor/EnsinoCiencias/VidEd\\_2011\\_2012/VidEd\\_v2\\_Semana\\_03.pdf](https://midia.atp.usp.br/impressos/redefor/EnsinoCiencias/VidEd_2011_2012/VidEd_v2_Semana_03.pdf)>. Acesso em 04 de nov. 2017.
- <sup>13</sup>Buarque, M. P.; Tassis, A. C.; Bonapace, J. A. P.; Monte, M. B. M.; Barros, F. de S.; Vieyra, A. **Surface charges and interfaces: implications for mineral roles in prebiotic chemistry.** An. Acad. Bras. Ci., 72 (3). 2000.
- <sup>14</sup>Russel, M. J.; Daniel, R. M.; Hall, A. J.; Sherringham, J. A. **A hydrothermally precipitated catalytic iron sulphide membrane as a first step toward life.** J. Mol. Evol. 39:231-243. 1994.
- <sup>15</sup>Betancur, B. C.; Jiménez, D. M. G.; Linares, B. **Potencial Zeta ( $\zeta$ ) como criterio de optimización de dosificación de coagulante en planta de tratamiento de agua potable.** Dyna, año 79, Nro. 175, pp. 166-172, Medellín, Octubre, 2012.
- <sup>16</sup>**Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications.** Second Edition. Drew Myers. John Wiley & Sons, Inc. 1999.
- <sup>17</sup>Atkins P.; Paula, J. **Físico-Química.** vol. 2. 8ª ed. Rio de Janeiro ed. LTC, 2008.
- <sup>18</sup>Amaral, L. do. **A Química.** Edições Loyola, São Paulo, Brasil. 1995.
- <sup>19</sup>Fonseca, B. T. da. **Catalisadores.** Infoescola. Disponível em:<<https://www.infoescola.com/quimica/catalisadores/>>. Acesso em 05 nov. 2017.

- <sup>20</sup>Mimura, A. M. S.; Sales, J. R. C.; Pinheiro, P. C. **Atividades experimentais simples envolvendo adsorção sobre carvão**. Química Nova na Escola, vol. 32, nº 1, p. 53-56, 2010.
- <sup>21</sup>Barrow, G. M. **Físico-Química**. Rio de Janeiro. Reverté, 1982.
- <sup>22</sup>Junior, W.E.F.; Francisco, W. **Proteínas: Hidrólise, precipitação e um tema para o ensino de química**. Química Nova na Escola, n. 24, p. 12-16, 2006.
- <sup>23</sup>Nelson, D. L.; Cox, M. M.; **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 6ª Edição. Artmed, 2014.
- <sup>24</sup>Carey, F. A. **Química orgânica**. 7. ed. Porto Alegre: AMGH,. vol. 2. 2011.
- <sup>25</sup>Lide, R. D. **Handbook of Chemistry and Physics**. 84th Edition, 2003-2004.
- <sup>26</sup>Fayad, S. J.; Ramos, B. G. Z.; Minatti, E.; Soldi, V. **Nanopartículas obtidas a partir da proteína isolada de soja (SPI) pelo método de coacervação em água: efeito da força iônica e das concentrações de proteína e surfactante**. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros – Foz do Iguaçu, PR – Outubro/2009.
- <sup>27</sup>Benetoli, L. O. B.; Souza, C. M. D.; Silva, K. L. da; Souza Jr., I. G. de; Santana, H. de; Paesano Jr, A.; Costa, A. C. S. da; Zaia, C.T.B.V.; Zaia, A. M. **Amino Acid Interaction with and Adsorption on Clays: FT-IR and Mössbauer Spectroscopy and Xray Diffractometry Investigations**. Orig Life Evol Biosph. 37, 479–493. 2007.
- <sup>28</sup>Zaia, D. A. M.; Ribas, K. C. L.; Zaia, C. T. B. V. **Spectrophotometric determination of cysteine and/or carbocysteine in a mixture of amino acids, shampoo, and pharmaceutical products using p-benzoquinone**. Talanta. 1999.
- <sup>29</sup>Dekkers, M. J.; Schoonen, M. A. A. **An electrokinetic study of synthetic greigite and pyrrhotite**. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 58. No. 19. pp. 4147-4153. 1994.



<sup>30</sup>Skoog, West, Holler, Crouch, **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

<sup>31</sup>Penha, F. G.; Spier V. C.; Debacher N. A. **Adsorção de xantatos sobre pirita**. Química nova. 24, 5, 612-615. 2001.

<sup>32</sup>Silverstein, R. M.; Webster, F. X. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 6ª. ed. LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2000.

8. APÊNDICES

8.1 Apêndice 1

Gráfico para modelo cinético de ordem dois:

